

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-264521

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.CI.

B41M 5/26

C09B 45/14

C09B 45/16

C09B 45/18

C09B 45/20

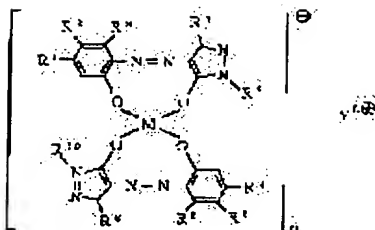
C09B 45/22

G11B 7/24

(21)Application number : 2001-072458 (71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2001 (72)Inventor : UENO YASUNOBU
SATO TSUTOMU
SUZUKI NOBUO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium which can be applied to a high-density optical disk system using a semiconductor laser having an oscillation wavelength in a shorter wavelength than a usual wavelength band and is excellent in light-resistance and shelf stability, and to provide a recording medium for a CD-R medium which enables execution of recording and reproduction in the existing system and also enables execution of reproduction alone in the high-density optical disk system of the next generation.

SOLUTION: At least one kind of azo metal chelate compound shown by general formula (1), or the compound and an organic dyestuff having a maximum absorption wavelength in 680-750 nm, are contained in a recording layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical recording medium characterized by coming to contain at least one sort of the azo metal chelate compound shown by the following general formula (I) in said recording layer in the optical recording medium which prepares a recording layer through a direct or under-coating layer on a substrate, and comes to prepare a reflecting layer and a protective layer on it if needed further.

[Formula 1]

(R1-R10, M and n, and Yn^{+} express the following among a formula, respectively.) It becomes independent, respectively. R1-R6 : The alkyl group or alkoxy group of a hydrogen atom, a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, and carbon numbers 1-5, R7 and R8: -- respectively -- becoming independent -- a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, R9, and R10: -- respectively -- becoming independent -- the alkyl group of carbon numbers 1-5 -- By the alkyl group or alkoxy group of a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, or carbon numbers 1-5, the aryl group which is not permuted [a permutation or], M: -- the aliphatic series ammonium ion which is not permuted [the integer of a divalent metal atom, n:1, or 2, a Yn^{+} -hydrogen ion, alkali-metal ion, ammonium ion, a permutation,

or], or alicycle group ammonium ion.

[Claim 2] The optical recording medium according to claim 1 characterized by coming to contain at least one sort of the compound in which said recording layer is shown by said general formula (I), and the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680nm - 750nm.

[Claim 3] The optical recording medium according to claim 2 whose organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in said 680nm - 750nm is at least one sort of cyanine dye, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter.

[Claim 4] The optical recording medium according to claim 1 to 3 which is what is recorded by the laser beam said whose recording layer is the wavelength of 630-720nm.

[Claim 5] The optical recording medium according to claim 1 to 4 with which said reflecting layer consists of aluminum or gold.

[Claim 6] The optical recording medium according to claim 1 to 5 with which said protective layer consists of ultraviolet curing mold resin.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a record medium, by irradiating especially a light beam, this invention produces an optical change of the permeability of a record ingredient, a reflection factor, etc., and relates to the optical recording medium which can perform informational record and playback and can be added.

[0002]

[Description of the Prior Art] The oscillation wavelength of the laser used is in 770nm - 790nm, and the record medium consists of current postscript light type disc systems (WORM, CD-R) so that it can record and reproduce on the above-mentioned wavelength. From now on, in connection with increase of amount of information, the flow to large-capacity-izing of a record medium will be indispensable. Therefore, it is also expected easily that it happens inevitably that the laser wavelength used for record and playback short-wavelength-izes. Much proposals which used cyanine dye and phthalocyanine dye as a record ingredient are made as **** and a postscript light type disk for data. (For example, to the thing using cyanine dye as a record ingredient) JP,57-82093,A, JP,58-56892,A, JP,58-112790,A, JP,58-114989,A, JP,59-85791,A, JP,60-83236,A, JP,60-89842,A and JP,61-25886,A each official report etc. to the thing

using phthalocyanine dye as a record ingredient again JP,61-150243,A, JP,61-177287,A, JP,61-154888,A, JP,61-246091,A, JP,62-39286,A, JP,63-37791,A, JP,63-39888,A each official report etc. -- it is -- it excels in lightfastness and preservation stability, and the present condition is that the record ingredient which can be recorded and reproduced is not yet developed in the optical pickup using laser 700nm or less.

[0003] The current CD-R disc system also consists of 770nm - 790nm which is the oscillation wavelength of the laser used so that it can record and reproduce. Large-capacity-izing and short-wavelength-izing of record / playback wavelength are indispensable like [this system] the above. Playback is possible even if it has coated aluminum on the irregularity of the substrate itself, and, as for this point, current CD, and CD-ROM, future and laser wavelength is short-wavelength-ized, since the wavelength dependency of the reflection factor of aluminum is small. However, since [by which a high reflection factor is obtained from the optical constant and a thickness configuration at 770nm - 790nm using the coloring matter which as for CD-R, has the maximum absorption wavelength at 680nm - 750nm at a recording layer] an appearance setup has been carried out, in a wavelength region 700nm or less, a reflection factor is very low, and it cannot respond to short wavelength-ization of laser wavelength, but the information currently recorded and reproduced by the current CD-R system causes the unreproducible situation in a future system. Much proposals which used cyanine dye/metallic reflective layer, the phthalocyanine dye/metallic reflective layer, or the azo metal chelate coloring matter / metallic reflective layer as a record ingredient are made as a CD-R until now. (For example, to the thing using cyanine dye/metallic reflective layer as a record ingredient) JP,1-159842,A, JP,2-42652,A, JP,2-13656,A, and JP,2-168446,A each official report etc. to the thing using phthalocyanine dye as a record ingredient JP,1-176585,A, JP,3-215466,A, JP,4-113886,A, JP,4-226390,A, JP,5-1272,A, JP,5-171052,A, JP,5-116456,A, JP,5-69860,A, and JP,5-139044,A each official report etc. again to the thing using azo metal chelate coloring matter as a record ingredient JP,4-46186,A, JP,4-141489,A, JP,4-361088,A, and JP,5-279580,A each official report etc. -- it is -- what gives solution to such a point is not yet found out.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, let this invention be the offer [be make in view of the above situations, while offer the record ingredient excellent in lightfastness applicable to the high density light disc system using the semiconductor laser which have oscillation wavelength in short wavelength compared with a system conventionally / above-mentioned /, and preservation stability for optical recording

media, can record and reproduce by the present condition system, and] - also in next-generation high density light disc system - refreshable record ingredient for CD-R media purpose.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by preparing the recording layer which uses as a principal component the coloring matter which has specific structure as a result of repeating examination wholeheartedly By mixing with a header and the organic coloring matter further used considering this coloring matter as a record ingredient for current CD-R, and using that it can apply to the high density light disc system using semiconductor laser with an oscillation wavelength of 700nm or less It came to complete a header and this invention for it being possible to obtain a high reflection factor also in a wavelength region 700nm or less.

[0006] That is, according to this invention, in the optical recording medium which prepares a recording layer through a direct or under-coating layer on a substrate, and comes to prepare a reflecting layer and a protective layer on it if needed further, the optical recording medium characterized by coming to contain at least one sort of the azo metal chelate compound shown by the following general formula (I) in said recording layer is offered in the first place.

[Formula 2]

(R1-R10, M and n, and Yn^+ express the following among a formula, respectively.) It becomes independent, respectively. R1-R6 : The alkyl group or alkoxy group of a hydrogen atom, a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, and carbon numbers 1-5, R7 and R8: -- respectively -- becoming independent -- a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, R9, and R10: -- respectively -- becoming independent -- the alkyl group of carbon numbers 1-5 -- By the alkyl group or alkoxy group of a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, or carbon numbers 1-5, the aryl group which is not permuted [a permutation or], M: -- the

aliphatic series ammonium ion which is not permuted [the integer of a divalent metal atom, $n=1$, or 2, a $Yn+$ -hydrogen ion, alkali-metal ion, ammonium ion, a permutation, or], or alicycle group ammonium ion.

The second is provided with the optical recording medium indicated in the first place [above-mentioned] characterized by coming to contain at least one sort of the compound in which said recording layer is shown by said general formula (I), and the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680nm - 750nm. The third is provided with the optical recording medium indicated to the above second whose organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in said 680nm - 750nm is at least one sort of cyanine dye, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter. The optical recording medium indicated to the above-mentioned first which is what is recorded on the fourth by the laser beam said whose recording layer is the wavelength of 630-720nm - the third either is offered. The optical recording medium indicated to the above-mentioned first to which said reflecting layer is set to the fifth from aluminum or gold - the fourth either is offered. The optical recording medium indicated to the above-mentioned first to which said protective layer is set to the sixth from ultraviolet curing mold resin - the fifth either is offered.

[0007] Since the optical recording medium of this invention prepared the recording layer containing at least one sort of the azo metal chelate compound shown by said general formula (I), by the laser beam of a wavelength region 700nm or less, it can record and it can be reproduced. It becomes the thing excellent in lightfastness and preservation stability. And in another mode From having prepared at least one sort of the compound shown by said general formula (I), and the recording layer set to 680-750nm from mixture with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength Even if it can use it as a CD-R medium in a present condition system and moreover becomes a next-generation high density light disc system, it becomes what has possible reproducing the indicated information.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. It is characterized by the optical recording medium of this invention coming to contain at least one sort of the azo metal chelate compound shown by the following general formula (I) in a recording layer.

[Formula 3]

[0009] If the azo metal chelate compound shown by the above-mentioned general formula (I) used by this invention is explained, it will set to the above-mentioned general formula (I). First, R1, R2, R3, R4, R5, and R6 The alkyl group or alkoxy group of a hydrogen atom, a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, and carbon numbers 1-5 is expressed independently, respectively. R7 and R8 A hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group is expressed independently, respectively, and R9 and R10 express independently with the alkyl group or alkoxy group of the alkyl group of carbon numbers 1-5, a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, or carbon numbers 1-5 the aryl group which is not permuted [a permutation or], respectively. Moreover, M expresses a divalent metal atom, n expresses the integer of 1 or 2, and Yn⁺ expresses the aliphatic series ammonium ion or alicycle group ammonium ion which is not permuted [a hydrogen ion alkali-metal ion, ammonium ion, a permutation or].

[0010] As an example of R1-R6 in said general formula (I) Hydrogen atom; Halogen atom; NO₂; SO₂NH₂; methyl groups, such as a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine, An ethyl group, n-propyl group, n-butyl, an isobutyl radical, n-pentyl radical, The 1st class alkyl groups, such as a neopentyl radical, an isoamyl radical, and 2-methylbutyl radical; An isopropyl group, Alkyl group [of the carbon numbers 1-5, such as the 3rd class alkyl groups, such as 2nd class alkyl group; tert-butyls, such as sec-butyl, 1-ethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 2-dimethyl propyl group,]; or an alkoxy group is mentioned. Moreover, as R7 and R8, a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group is mentioned, and aryl groups, such as a phenyl group which is not permuted [a permutation or] and a naphthyl group, are mentioned as R9 and R10 by the alkyl group or alkoxy group of the alkyl group of the carbon numbers 1-5 shown in the above-mentioned example, NO₂, SO₂NH₂, the halogen atom shown in the above-mentioned example, or carbon numbers 1-5. A solubility and optical property top has the desirable phenyl group which is not permuted [a permutation or] at the alkyl

group of a halogen atom, NO₂, SO₂NH₂, or carbon numbers 1-5.

[0011] Moreover, as an example of M, divalent metal atoms, such as ten groups, such as nine groups, such as eight groups, such as seven groups, such as six groups, such as Cr, Mo, and W, and Mn, Tc, Re, and Fe, Co, nickel, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, and Cu, Ag, Au, and Zn, Cd, Hg, are mentioned. As Yⁿ⁺, the aliphatic series ammonium ion or alicyclic group ammonium ion which is not permuted [alkali-metal ion, such as a hydrogen ion, sodium, and a potassium, ammonium ion, a permutation, or] is mentioned. In addition, n expresses the integer of 1 or 2.

[0012] As an example of the azo metal chelate compound shown by said general formula (I) of this invention, what is shown in Table 1 and 2 is mentioned, for example.

[0013]

[Table 1]

[0014]

[Table 2]

[0015] Moreover, in a recording layer, as described above, while record playback is possible in a present condition system by using as a principal component at least one sort of compounds shown by said general formula (I), and mixture with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680-750nm, also in a next-generation system, only playback serves as a possible CD-R record medium. As coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680-750nm in this case, cyanine dye (especially cyanine dye of pentamethine), phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter are desirable.

[0016] As a desirable example of cyanine dye, what is shown by the following general formula (II) is mentioned.

[Formula 4]

R11 and R14 express R15 among a formula, and, as for the alkyl group of carbon numbers 1-3, and R16, the alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-6 or] and X- express an acid anion. In addition, condensation of the aromatic series ring may be carried out to other aromatic series rings, and it may be permuted by the alkyl group, the halogen atom, the alkoxy group, or the acyl group.

[0017] As a desirable example of phthalocyanine dye, the following general formula (III-1) or (III-2) the thing shown is mentioned.

[Formula 5]

M1 expresses among a formula the straight chain, branching, the alicyclic alkyl group, or the aryl group that may similarly be permuted of the carbon numbers 3-12 by which X5-X8 may be permuted in nickel, Pd, Cu, Zn, Co, Mn, Fe, TiO, or VO, and R may be independently permuted in -OR, -SR, or the hydrogen atom (however, all do not serve as a hydrogen atom) of a permutation location alpha position, respectively. The substituent of the benzene rings other than X5 - X8 is a hydrogen atom or a halogen atom.

[0018]

[Formula 6]

As for M2, X9-X12 independently Si, In, or Sn among a formula, respectively -OR of a permutation location alpha position, -SR or a hydrogen atom (however, all do not serve as a hydrogen atom) R the straight chain, branching, the alicyclic alkyl group, or the aryl group that may similarly be permuted of the carbon numbers 3-12 which may be permuted Y5 and Y6 express -OSiR₂₁R₂₂R₂₃, -OCOR₂₁R₂₂R₂₃, or -OPOR₂₁R₂₂R₂₃, and R₂₁-R₂₃ express the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-10 independently, respectively. The substituent of the benzene rings other than X9 - X12 is a hydrogen atom or a halogen atom.

[0019] Moreover, as a desirable example of azo metal chelate coloring matter, one sort of the azo metal chelate compound of the azo system compound and metal which are shown by the following general formula (IV), or two sorts or more are mentioned, and nickel, Pt, Pd, Co, Cu, Zn, etc. are mentioned as a metaled desirable example.

[Formula 7]

A expresses among a formula the residue which becomes together with the carbon atom and nitrogen atom which it has combined, and forms heterocycle, and B expresses the residue which becomes together with two carbon atoms which it has combined, and forms a ring or heterocycle, and X1 expresses the radical which has active hydrogen.

[0020] the weight composition ratio in the case of using together at least one sort of coloring matter shown by at least one sort of coloring matter shown by said general formula (I) of this invention, said general formula (II) - (IV) -- this invention coloring matter / [coloring matter of (II) - (IV)] = 10 / 100 - 90/100 -- it is 40 / 100 - 20/100 preferably. Moreover, 500A - 5 micrometers of thickness of the recording layer at the time of using both coloring matter together are 1000A - 5000A preferably.

[0021] Next, the configuration of the record medium of this invention is described. Drawing 1 is drawing showing the example of lamination which can be applied to the record medium of this invention, and this is the example of a write once optical disk. On the substrate 1, a recording layer 2 is formed through the under-coating layer 3 if needed, and the protective layer 4 is formed further if needed. Moreover, the rebound ace court layer 5 can be formed in the bottom of a substrate 1 if needed. Drawing 2 is drawing showing the example of lamination another type which can be applied to the record medium of this invention, and this is the example of CD-R media. The reflecting

layer 6 is formed on the recording layer 2 of the configuration of drawing 1. In addition, the record medium of this invention may be made into the lamination structure which could **** the recording layer (organic thin film layer) of a configuration of having been shown in drawing 1 and drawing 2 inside, and could make the Ayr sandwich structure sealed through other substrates and space, and was pasted up through the protective layer.

[0022] Next, the need property of configuration each class and its component are described.

1) As a need property of a substrate substrate, when performing record playback from a substrate side, it must be transparent to a use laser beam, but it does not need to be transparent when performing record playback from a recording layer side. As a substrate ingredient, plastics, such as polyester, acrylic resin, a polyamide, polycarbonate resin, polyolefin resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, glass, a ceramic, or a metal can be used, for example. In addition, the pre format of the guide rail for tracking, a guidance pit, an address signal, etc., etc. may be formed in the front face of a substrate.

[0023] 2) A recording layer recording layer produces a certain optical change by the exposure of a laser beam, and can record information by that change, in this recording layer, it is required for at least one sort of the compound shown by said general formula (I) to contain, and the compound shown by said general formula (I) in formation of a recording layer may be used in one sort or two sorts or more of combination. Furthermore, of course, these coloring matter can also be mixed, or laminated and used with other organic coloring matter and a metal, and metallic compounds because of improvement in an optical property, record sensibility, and a signal property. As other organic coloring matter in this case, poly methine coloring matter, a naphthalocyanine system, a phthalocyanine system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, a pyrylium system, a naphthoquinone system, an anthraquinone (indanthrene) system, a xanthene system, a triphenylmethane color system, an azulene system, a tetrahydro choline system, a phenanthrene system, a TORIFENO thiazin system color, a metal complex compound, etc. are mentioned. Moreover, as a metal and an example of metallic compounds, In, Te, Bi, Se, Sb, germanium, Sn, aluminum, Be, TeO₂, SnO, As, Cd, etc. are mentioned, and each can be used with the gestalt of distributed mixing or a laminating. Furthermore, into the above-mentioned color, distributed mixing of a various ingredient or various silane coupling agents, such as polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, vinyl system resin, naturally occurring polymers, silicone, and liquid rubber, etc. may be carried out, and it can use for the

purpose of property amelioration together with a stabilizer (for example, transition metal complex), a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc.

[0024] The usual means, such as vacuum evaporation, sputtering, CVD, or solvent spreading, can perform formation of a recording layer. When using the applying method, the above-mentioned color etc. can be dissolved in an organic solvent, and it can carry out with the coating method of common use, such as a spray, roller coating, dipping, or spin coating. Generally as an organic solvent used, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone Amides, such as N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, diethylether, and ethylene glycol monomethyl ether, Ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, Aliphatic series halocarbons, such as a dichloroethane, a carbon tetrachloride, and trichloroethane Hydrocarbons, such as Cellosolve, such as aromatic series, such as benzene, a xylene, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, or methoxy ethanol, and ethoxy ethanol, a hexane, a pentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, are mentioned. 100A - 10 micrometers 200A - 2000A is preferably suitable for the thickness of a recording layer.

[0025] 3) An under-coating layer under-coating layer is used for the purpose of formation of improvement in the preservation stability of the barrier to improvement, ** water, or gas of ** adhesive property etc., and ** recording layer, improvement in ** reflection factor, protection of the substrate from ** solvent, ** guide rail, a guidance pit, and a pre format etc. As opposed to the purpose ** Polymeric materials, for example, ionomer resin, a polyamide, Can use a various high molecular compound, various silane coupling agents, etc., such as vinyl system resin, natural resin, naturally-occurring polymers, silicone, and liquid rubber, and the purpose of ** and ** is received. There is an inorganic compound, for example, SiO₂, MgF₂, SiO, TiO₂, ZnO, TiN, SiN, etc., in addition to the above-mentioned polymeric materials, and a metal or semimetal, for example, Zn, Cu, nickel, Cr, germanium, Se, Au, Ag, aluminum, etc., can be used further. Moreover, to the purpose of **, a metal, for example, aluminum, Au, Ag, etc., the organic thin film which has metallic luster, for example, methine dye, a xanthene system color, etc. can be used, and ultraviolet-rays hardening resin, heat-curing resin, thermoplastics, etc. can be used to the purpose of ** and **. 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are preferably suitable for the thickness of an under-coating layer.

[0026] 4) A reflecting layer reflecting layer can use a metal, semimetal, etc. from which a high reflection factor is obtained alone and which are hard to be corroded. As an

example of an ingredient, Au, Ag, aluminum, Cr, nickel, Fe, Sn, etc. are mentioned, and Au, Ag, and aluminum are the most desirable from the point of a reflection factor and productivity. These metals and semimetal may be used independently and are good also as two or more sorts of alloys. Vacuum evaporation, sputtering, etc. are mentioned as a film forming method, and 50-5000A is 100-3000A preferably as thickness.

[0027] 5) A protective layer, a substrate surface rebound ace court layer protective layer, or a substrate surface rebound ace court layer is used for the purpose of improvement in the preservation stability of ** recording layer (reflective absorption layer) which protects ** recording layer (reflective absorption layer) from a blemish, dust, dirt, etc., improvement in ** reflection factor, etc. To these purposes, the ingredient shown in the aforementioned under-coating layer can be used. Moreover, SiO, SiO₂, etc. can also be used as an inorganic material, and heat softening properties, such as polymethyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, aliphatic hydrocarbon resin, natural rubber, styrene-butadiene resins, chloroprene rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, and thermofusion nature resin can also be used as an organic material. The most desirable thing is ultraviolet-rays hardening resin excellent in productivity among the above-mentioned ingredients. 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are preferably suitable for the thickness of a protective layer or a substrate surface rebound ace court layer.

[0028] The aforementioned under-coating layer, a protective layer, and a substrate surface rebound ace court layer can be made to contain a stabilizer, a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. like the case of a recording layer in this invention.

[0029]

[Example] although this invention is explained about an example below -- this invention -- it is not limited to these.

[0030] On the substrate which formed a depth of 1200A, the half-value width of 0.35 micrometers, and a track pitch 1.0micrometer guide rail in the photopolymer on the injection-molding polycarbonate substrate with an example 1 thickness of 0.6mm, spinner spreading of the methyl Cellosolve solution of compound example No.1 was carried out, the recording layer with a thickness of 700A was prepared, and the record medium was obtained.

[0031] In two to example 5 example 1, the record medium of examples 2-5 was obtained like the example 1 instead of compound example No.1 except having used compound example No.4, No.9, No.10, and No.13.

[0032] In example of comparison 1 example 1, the record medium of the example 1 of a

comparison was obtained like the example 1 except having used the compound shown by the following formula (V) instead of compound example No.1.

[Formula 8]

[0033] Using the record medium of the aforementioned examples 1-5 and the example 1 of a comparison, incidence of the light was carried out, it was recorded from the substrate on the following record conditions, and the C/N ratio and the reflection factor were measured for the record location by playback light after that. The result is shown in Table 3.

Record conditions : Laser oscillation wavelength 635nm A record frequency 3.75MHz
Record linear velocity 3.0 m/sec Playback conditions : Laser oscillation wavelength 635nm
Playback power 0.5-0.7mW continuation light scanning band width 30kHz
Light-proof test condition: Light-proof test 40,000Lux, Xe light, 20-hour continuous irradiation
Preservation test 85degree C, 85%, 720-hour neglect [0034]

[Table 3]

[0035] On an injection-molding polycarbonate substrate with a thickness of 0.6mm which has example 6 depth of 1400A, a half-value width [of 0.35 micrometers], and a track pitch 1.0micrometer guide rail Compound example No.16 A methylcyclohexane, 2-methoxyethanol, Spinner spreading of the liquid which dissolved in the mixed solution of a methyl ethyl ketone and a tetrahydrofuran is carried out. The recording layer with a thickness of 800A was formed, subsequently to a it top, the reflecting layer of 2000A of gold was prepared by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, and the record medium was obtained.

[0036] In seven to example 12 example 6, the record medium of examples 7-12 was obtained like the example 6 except having used compound example No.3, No.6, No.7, No.12, No.19, and No.20 instead of compound example No.16, respectively.

[0037] In example of comparison 2 example 6, the record medium of the example 2 of a comparison was obtained like the example 6 except having used the compound shown

by said formula (V) used in the example 1 of a comparison instead of compound example No.16.

[0038] The EFM signal (linear velocity 3.0 m/sec, the 0.4 micrometers of the shortest mark length) was recorded using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with an oscillation wavelength [of 635nm], and a beam diameter of 1.0 micrometers to the record medium of examples 6-12 and the example 2 of a comparison, it reproduced with the continuation light (playback power 0.7mW) of the same laser, and the playback wave was observed. The result is shown in Table 4.

[0039]

[Table 4]

[0040] On an injection-molding polycarbonate substrate with a thickness of 1.2mm which has example 13 depth of 1000A, a half-value width [of 0.40 micrometers], and a track pitch 1.1micrometer guide rail Dissolve the compound shown by the aforementioned formula (V), and compound example No.15 in the methylcyclohexane of a weight ratio (1/1), 2-methoxyethanol, a methyl ethyl ketone, and a tetrahydrofuran mixed solvent, and spinner spreading is carried out. The recording layer with a thickness of 1700A was formed, subsequently, the reflecting layer of 2000A of gold was formed by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, and the record medium was obtained.

[0041] In 14 to example 16 example 13, the record medium of examples 14-16 was obtained like the example 13 except having used compound example No.2, No.8, and No.18 instead of compound example No.15, respectively.

[0042] In 17 to example 20 example 13, the record medium of examples 17-20 was obtained like the example 13 except having used the compound shown by the following formula (VI) instead of the compound which uses compound example No.5, No.11, No.14, and No.17 instead of compound example No.15, respectively, and is shown by said formula (V).

[0043]

[Formula 9]

[0044] In the example 3 of a comparison, and four examples 13, the record medium of the examples 3 and 4 of a comparison was obtained like the example 13 except having used the recording layer only as the compound in which only the compound shown by said general formula (V), respectively is shown by said general formula (VI).

[0045] The EFM signal was recorded, using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with an oscillation wavelength [of 780nm], and a beam diameter of 1.6 micrometers to the record medium of examples 13-20 and the examples

3 and 4 of a comparison (linear velocity 1.4 m/sec), it reproduced with the continuation light of semiconductor laser with this laser and an oscillation wavelength [of 635nm], and a beam diameter of 1.0 micrometers, and the playback wave was observed. The result is shown in Table 5.

[0046]

[Table 5]

[0047]

[Effect of the Invention] Since the optical recording medium of claim 1 shall come to contain at least one sort of the azo metal chelate compound shown by said general formula (I) in a recording layer and it has high light absorption ability and light reflex nature in wavelength of 700nm or less, it can record and reproduce by the laser beam of the wavelength region 700nm or less in which high density record is possible, and, moreover, it is excellent in lightfastness and preservation stability.

[0048] It becomes possible to reproduce the information which could record, could be reproduced by the present condition system and was moreover recorded also with the next-generation high density light disc system since the optical recording medium of claim 2 should come to contain at least one sort of the compound shown by said general

formula (I), and the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680-750nm in a recording layer.

[0049] It becomes recordable [the signal property of high definition / thing / of cyanine dye, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter / for which a kind was chosen at least] as organic coloring matter with which the optical recording medium of claim 3 has the maximum absorption wavelength in 680-750nm.

[0050] Since the optical recording medium of claim 4 is what is recorded by the laser beam whose recording layer is the wavelength of 630-720nm, compared with the optical recording medium corresponding to 770-830nm, a 1.6 to 1.8 times as many densification postscript mold optical recording medium as this is obtained.

[0051] Since said reflecting layer shall consist of aluminum or gold, a raise in a reflection factor with sufficient productivity and CD-R media-ization of the optical recording medium of claim 5 are attained.

[0052] Since said protective layer shall consist of ultraviolet curing mold resin, media-ization of the optical information record medium of claim 6 with high productivity which carried out protection stratification is attained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the example of lamination as a usual postscript mold optical recording medium which can be applied to the record medium of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the example of lamination as an object for CD-R which can be applied to the record medium of this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Recording Layer (Organic Coloring-Matter Layer)

3 Under-Coating Layer

4 Protective Layer

5 Rebound Ace Court Layer

6 Reflecting Layer

[Drawing 1]

[Drawing 2]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-264521

(P2002-264521A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/26		C 0 9 B 45/14	D 2 H 1 1 1
C 0 9 B 45/14		45/16	D 5 D 0 2 9
45/16		45/18	
45/18		45/20	
45/20		45/22	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-72458(P2001-72458)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

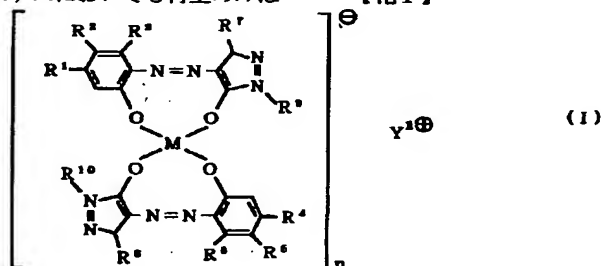
(57) 【要約】

【課題】 従来の波長域より短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体を提供すること、及び現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは

可能なCD-R媒体用の記録媒体を提供する。

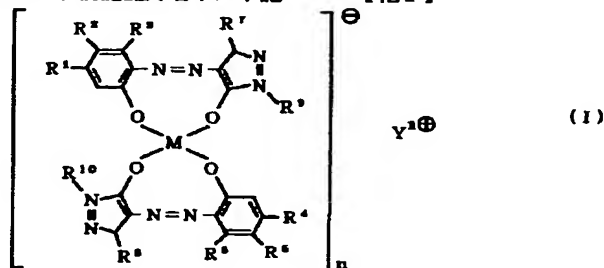
【解決手段】 下記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種あるいは該化合物と680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを記録層に含有させる。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に反射層、保護層を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に下記*



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、 M 、 n 及び Y^{n+} は、それぞれ以下のものを表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ ：それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2NH_2 、炭素数1～5のアルキル基又はアルコキシ基、

R^7 、 R^8 ：それぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基、

R^9 、 R^{10} ：それぞれ独立して炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2NH_2 、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくはは未置換のアリール基、

M ：2価の金属原子、

n ：1又は2の整数、

Y^{n+} ：水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。)

【請求項2】 前記記録層が前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを含有してなることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である請求項2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものである請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記反射層がアルミニウム又は金からなる請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなる請求項1～5のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、記録媒体に関するものであって、特に光ビームを照射することにより、記録材料の透過率、反射率等の光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、且つ追記が可能な光記録媒体に関するものである。

*一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光記録媒体。

【化1】

※【0002】

【従来の技術】 現在の追記光型ディスクシステム(WORM、CD-R)では、使用レーザの発振波長が770nm～790nmにあり、記録媒体は上記波長で記録、再生が可能なように構成されている。今後、情報量の増大に伴い記録媒体の大容量化への流れは必須である。従って、記録、再生に用いるレーザ波長が短波長化することも必然的に起ってることが容易に予想される。たゞ、データ用追記光型ディスクとして、シアニン色素やフタロシアニン色素を記録材料として用いた数多くの提案がなされている(例えば、シアニン色素を記録材料として用いたものには、特開昭57-82093号、特開昭58-56892号、特開昭58-112790号、特開昭58-114989号、特開昭59-85791号、特開昭60-83236号、特開昭60-89842号、特開昭61-25886号各公報等が、また、フタロシアニン色素を記録材料として用いたものには、特開昭61-150243号、特開昭61-177287号、特開昭61-154888号、特開昭61-246091号、特開昭62-39286号、特開昭63-37791号、特開昭63-39888号各公報等がある)が、耐光性、保存安定性に優れ、且つ700nm以下のレーザを用いた光ピックアップで記録、再生が可能な記録材料は、未だ開発されていないのが現状である。

【0003】 現在のCD-Rディスクシステムも、使用レーザの発振波長である770nm～790nmで、記録、再生が可能なように構成されている。このシステムも上記同様に、大容量化、記録・再生波長の短波長化は必須である。この点、現在のCD及びCD-ROMは、基板自体の凹凸上にA1がコーティングしてあり、A1の反射率の波長依存性が小さいため、将来、レーザ波長が短波長化されても再生は可能である。しかしながら、CD-Rは記録層に680nm～750nmに最大吸収波長を有する色素を用い、その光学定数及び膜厚構成から770nm～790nmに高い反射率が得られる様設定してあるため、700nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の短波長化に対応できず、現在

のCD-Rシステムで記録、再生している情報が、将来のシステムでは再生出来ない事態を招く。これまでCD-Rとして、シアニン色素/金属反射層、フタロシアニン色素/金属反射層又はアゾ金属キレート色素/金属反射層などを記録材料として用いた数多くの提案がなされている(例えば、シアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたものには、特開平1-159842号、特開平2-42652号、特開平2-13656号、特開平2-168446号各公報等が、フタロシアニン色素を記録材料として用いたものには、特開平1-176585号、特開平3-215466号、特開平4-113886号、特開平4-226390号、特開平5-1272号、特開平5-171052号、特開平5-116456号、特開平5-69860号、特開平5-139044号各公報等が、またアゾ金属キレート色素を記録材料として用いたものには、特開平4-46186号、特開平4-141489号、特開平4-361088号、特開平5-279580号各公報等がある)が、このような点に解決を与えるものは未だ見出されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、上記従来システムに比べて、短波長に発振波長を有する半導体レ*

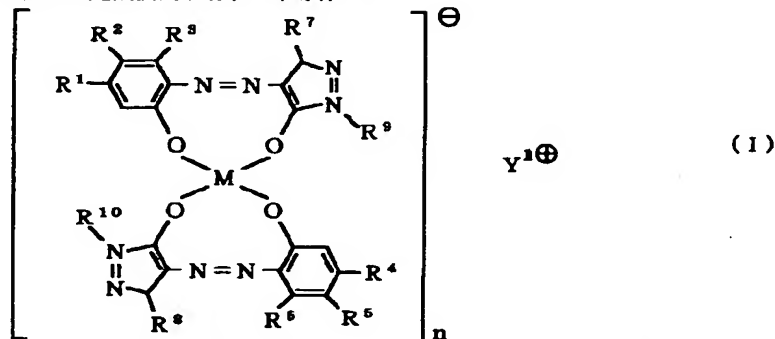
*ーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料を提供するとともに、現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生可能なCD-R媒体用の記録材料を提供すること目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する色素を主成分とする記録層を設けることにより、発振波長700nm以下の半導体レーザーを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、更には本色素を現在CD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、第一に、基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に反射層、保護層を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 M 、 n 及び Y^{n+} は、それぞれ以下のものを表す。 $R^1 \sim R^6$ ：それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2NH_2 、炭素数1~5のアルキル基又はアルコキシ基、

R^7 、 R^8 ：それぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基、

R^9 、 R^{10} ：それぞれ独立して炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2NH_2 、又は炭素数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のアリール基、

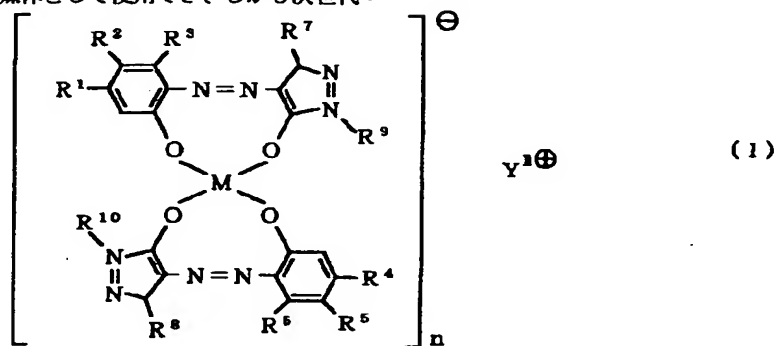
M ：2価の金属原子、

n ：1又は2の整数、

Y^{n+} ：水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。)

※第二に、前記記録層が前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを含有してなることを特徴とする上記第一に記載した光記録媒体が提供される。第三に、前記680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である上記第二に記載した光記録媒体が提供される。第四に、前記記録層が波長630~720nmのレーザー光によって記録されるものである上記第一~第三のいずれかに記載した光記録媒体が提供される。第五に、前記反射層がアルミニウム又は金からなる上記第一~第四のいずれかに記載した光記録媒体が提供される。第六に、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなる上記第一~第五のいずれかに記載した光記録媒体が提供される。

【0007】本発明の光記録媒体は、前記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種を含有する記録層を設けたことから、700nm以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能で、しかも耐光性且つ保存安定性に優れたものとなり、また別の態様では、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設けたことから、現状システムでのCD-R媒体として使用でき、しかも次世代*



【0009】まず、本発明で使用する上記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物について説明すると、上記一般式(I)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、NO₂、SO₂NH₂、炭素数1~5のアルキル基又はアルコキシ基を表し、R⁷、R⁸は、それぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、NO₂、SO₂NH₂、又は炭素数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のアリール基を表す。また、Mは、2価の金属原子を表し、nは、1又は2の整数を表し、Yⁿ⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオンを表す。

【0010】前記一般式(I)におけるR¹~R⁶の具体例としては、水素原子；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；NO₂；SO₂NH₂；メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルプロピル基等の1級アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基等の2級アルキル基；tert-ブチル基等の3級アルキル基等の炭素*

*の高密度光ディスクシステムとなっても、記載された情報を再生することが可能なものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の光記録媒体は、記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする。

【化3】

※数1~5のアルキル基；又はアルコキシ基が挙げられる。また、R⁷、R⁸としては、水素原子、メチル基又はエチル基が挙げられ、R⁹、R¹⁰としては、上記例で示した炭素数1~5のアルキル基、NO₂、SO₂NH₂、上記例で示したハロゲン原子、又は炭素数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のフェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられる。溶解性、光学特性上はハロゲン原子、NO₂、SO₂NH₂又は炭素数1~5のアルキル基で置換又は未置換のフェニル基が好ましい。

【0011】また、Mの具体例としては、Cr、Mo、W等の6族、Mn、Tc、Re等の7族、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等の8族、Cu、Ag、Au等の9族、Zn、Cd、Hg等の10族等の2価の金属原子が挙げられる。Yⁿ⁺としては、水素イオン、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオンが挙げられる。なお、nは1又は2の整数を表す。

【0012】本発明の前記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の具体例としては、例えば、表1及び表2で示されるものが挙げられる。

【0013】

【表1】

表 1 - (1)

* * 【表2】

表1-(2)

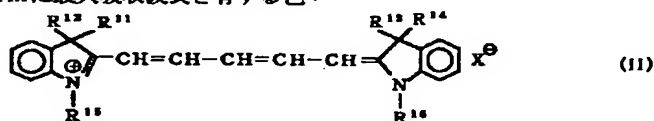
化合物No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	M	Y
11	NO ₂	H	H	H	NO ₂	H	H	H	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Zn	H ₂ CNH ₂ C ₄ H ₉
12	H	H	NO ₂	H	NO ₂	H	H	CH ₃	mSO ₂ NH ₂ -Ph	mSO ₂ NH ₂ -Ph	Cu	Na
13	H	SO ₂ NH ₂	NO ₂	H	H	NO ₂	C ₂ H ₅	H	mSO ₂ NH ₂ -Ph	mSO ₂ NH ₂ -Ph	Co	K
14	NO ₂	H	C ₄ H ₉	NO ₂	H	C ₄ H ₉	H	H	Ph	Ph	Cu	H ₂ CNH ₂ C ₄ H ₉
15	C ₂ H ₅	NO ₂	H	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	Ph	Ph	Cr	H ₂ N(C ₂ H ₄) ₃ -NH
16	H	NO ₂	H	NO ₂	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SO ₂ NH ₂	SO ₂ NH ₂	Ni	Na
17	H	H	C ₄ H ₉	NO ₂	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	Ph	Ph	Co	H ₂ NC ₁₂ NH-(C ₂ H ₄ OH) ₂
18	Br	H	H	H	Br	H	H	C ₂ H ₅	mSO ₂ NH ₂ -Ph	mSO ₂ NH ₂ -Ph	Mn	H ₂ NC ₉ H ₅ O-C ₈ H ₁₇
19	H	H	Br	H	Br	NO ₂	CH ₃	H	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Ni	H ₂ NC ₁₂ NH-(C ₂ H ₄ OH) ₂
20	C ₄ H ₉	H	H	SO ₂ NH ₂	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	SO ₂ NH ₂	SO ₂ NH ₂	Ni	NH ₄

【0015】また、記録層においては、前記したように、前記一般式(I)で示される少なくとも1種の化合物と、680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合物を主成分とすることにより、現状システムで記録再生が可能であるとともに、次世代システムにおいても再生のみは可能なCD-R記録媒体となる。この場合の680～750nmに最大吸収波長を有する色*

* 素としては、シアニン色素(特にペンタメチンのシアニン色素)、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素が好ましい。

【0016】シアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(II)で示されるものが挙げられる。

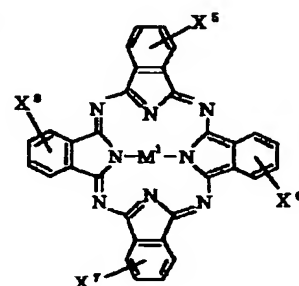
【化4】



式中、R¹¹、R¹⁴は炭素数1～3のアルキル基、R¹⁵、R¹⁶は炭素数1～6の置換又は未置換のアルキル基、X⁻は酸アニオンを表わす。なお、芳香族環は他の芳香族環と縮合されていてもよく、また、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアシル基で置換されていてもよい。

【0017】フタロシアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(III-1)若しくは(III-2)で示されるものが挙げられる。

【化5】



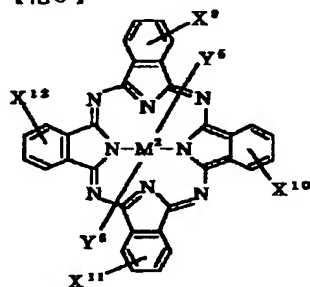
※

50 式中、M¹はNi、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、F

e、TiO又はVOを、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立に置換位置 α 位の $-OR$ 、 $-SR$ 又は水素原子（ただし、すべてが水素原子となることはない）を、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を表わす。 $X^5 \sim X^8$ 以外のベンゼン環の置換基は水素原子又はハロゲン原子である。

【0018】

【化6】

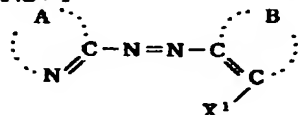


(III-2)

式中、 M^2 は、Si、In、又はSnを、 $X^9 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立に置換位置 α 位の $-OR$ 、 $-SR$ 又は水素原子（ただし、すべてが水素原子となることはない）を、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を、 Y^5 、 Y^6 は $-OSiR^{21}R^{22}R^{23}$ 、 $-OCOR^{21}R^{22}R^{23}$ 、又は $-OPOR^{21}R^{22}R^{23}$ を表わし、 $R^{21} \sim R^{23}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を表わす。 $X^9 \sim X^{12}$ 以外のベンゼン環の置換基は、水素原子又はハロゲン原子である。

【0019】また、アゾ金属キレート色素の好ましい例としては、下記一般式（IV）で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上が挙げられ、金属の好ましい例としては、Ni、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【化7】



(IV)

式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にって複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、また X^1 は活性水素を有する基を表わす。

【0020】本発明の前記一般式（I）で示される少なくとも1種の色素と前記一般式（II）～（IV）で示される少なくとも1種の色素とを併用する場合の重量組成比は、本発明色素／〔（II）～（IV）の色素〕＝10／100～90／100、好ましくは40／100～20／

100である。また、両色素を併用した場合の記録層の膜厚は500Å～5μm、好ましくは1000Å～5000Åである。

【0021】次に、本発明の記録媒体の構成について述べる。図1は、本発明の記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、これは追記型光ディスクの例である。基板1の上に、必要に応じて下引き層3を介して、記録層2を設け、更に必要に応じて保護層4が設けられている。また、必要に応じて基板1の下にハードコート層5を設けることができる。図2は、本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、これはCD-Rメディアの例である。図1の構成の記録層2の上に反射層6が設けられている。なお、本発明の記録媒体は、図1及び図2に示した構成の記録層（有機薄膜層）を内側に、他の基板と空間を介して密封したエアースاندウィッチ構造にしてもよく、また保護層を介して接着した貼合せ構造にしてもよい。

【0022】次に、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。

1) 基板

基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザ光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。基板材料としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのアラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ビット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

【0023】2) 記録層

記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には前記一般式（I）で示される化合物の少なくとも1種が含有されていることが必要で、記録層の形成に当たって前記一般式（I）で示される化合物を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。更に、これらの色素は光学特性、記録感度、信号特性の向上のため、他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いることも、もちろん可能である。この場合の他の有機色素としては、ポリメチン色素、ナフトクロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ（インダンスレン）系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられる。また、金属、金属化合物例としては、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cdなどが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用

いることができる。更に、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で、安定剤（例えば遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることができる。

【0024】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常的手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。用いられる有機溶剤としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は、100Å~10μm、好ましくは200Å~2000Åが適当である。

【0025】3) 下引き層

下引き層は、①接着性の向上、②水又はガスなどに対するバリアー、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向上、⑤溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ビット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。①の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及びシランカップリング剤などを用いることができ、②及び③の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO₂、MgF₂、SiO、TiO₂、ZnO、TiN、SiNなどがあり、更に金属又は半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどを用いることができる。また、④の目的に対しては、金属、例えばAl、Au、Agなどや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができ、⑤及び⑥の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当

である。

【0026】4) 反射層

反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。材料例としては、Au、Ag、Al、Cr、Ni、Fe、Snなどが挙げられ、反射率、生産性の点からAu、Ag、Alが最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50~5000Å、好ましくは100~3000Åである。

【0027】5) 保護層、基板表面ハードコート層

保護層又は基板表面ハードコート層は、①記録層（反射吸収層）を傷、埃、汚れなどから保護する、②記録層（反射吸収層）の保存安定性の向上、③反射率の向上などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料としてSiO、SiO₂なども用いることもでき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱溶解性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当である。

【0028】本発明において、前記の下引き層、保護層及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを含有させることができる。

【0029】

【実施例】以下実施例について本発明を説明するが、本発明これらに限定されるものではない。

【0030】実施例1

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上にフォトポリマーにて、深さ1200Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を形成した基板上に、化合物具体例No.1のメチルセルソルブ溶液をスピンナー塗布し、厚さ700Åの記録層を設けて記録媒体を得た。

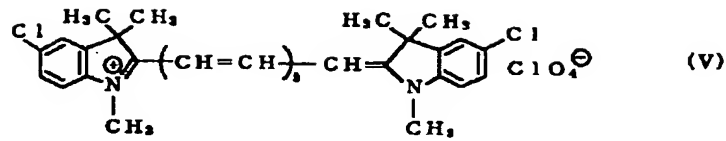
【0031】実施例2~5

実施例1において、化合物具体例No.1の代わりに、化合物具体例No.4、No.9、No.10、No.13を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2~5の記録媒体を得た。

【0032】比較例1

実施例1において、化合物具体例No.1の代わりに下記式(V)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例1の記録媒体を得た。

【化8】



【0033】前記の実施例1～5及び比較例1の記録媒体を用い、下記の記録条件で基板から光を入射して記録*

*し、その後記録位置を再生光によりC/N比及び反射率を測定した。その結果を表3に示す。

記録条件：

レーザー発振波長 635nm
記録周波数 3.75MHz
記録線速 3.0m/sec

再生条件：

レーザー発振波長 635nm
再生パワー 0.5～0.7mWの連続光
スキャニングバンド巾 30KHz

耐光テスト条件：

耐光テスト 4万Lux、Xe光、20時間連続照射
保存テスト 85℃、85%、720時間放置

【0034】

※20※【表3】

	初期値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	25	51	23	47	24	50
実施例2	28	52	26	49	27	52
実施例3	27	52	25	46	26	50
実施例4	26	50	23	44	23	47
実施例5	26	51	25	50	26	51
比較例1	11	測定 不能	7	測定 不能	9	測定 不能

【0035】実施例6

深さ1400Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ

★ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 16を

1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形★50

メチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチ

ルエチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解

した液をスピナー塗布し、厚さ800Åの記録層を形成し、次いでその上にスパッタ法により金2000Åの反射層を設け、更にその上にアクリル系フォトリソ剤にて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

【0036】実施例7～12

実施例6において、化合物具体例No. 16の代わりに、それぞれ化合物具体例No. 3、No. 6、No. 7、No. 12、No. 19、No. 20を用いたこと以外は、実施例6と同様にして実施例7～12の記録媒体を得た。

【0037】比較例2

実施例6において、化合物具体例No. 16の代わりに*

*比較例1で用いた前記式(V)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして比較例2の記録媒体を得た。

【0038】実施例6～12及び比較例2の記録媒体に発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザ光を用い、トラッキングしながらEFM信号(線速3.0m/sec、最短マーク長0.4μm)を記録し、同じレーザの連続光(再生パワー0.7mW)で再生し、再生波形を観察した。その結果を表4に示す。

10 【0039】

【表4】

	初 期 値		耐光テスト後	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例6	71	明瞭な再生波形	70	明瞭な再生波形
実施例7	73	明瞭な再生波形	70	明瞭な再生波形
実施例8	71	明瞭な再生波形	68	明瞭な再生波形
実施例9	73	明瞭な再生波形	70	明瞭な再生波形
実施例10	70	明瞭な再生波形	69	明瞭な再生波形
実施例11	72	明瞭な再生波形	71	明瞭な再生波形
実施例12	73	明瞭な再生波形	71	明瞭な再生波形
比較例2	5	測定不能	5	測定不能

【0040】実施例13

深さ1000Å、半値幅0.40μm、トラックピッチ1.1μmの案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板に、前記の式(V)で示される化合物と化合物具体例No. 15とを、重量比(1/1)のメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール

※ル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解し、スピナー塗布して、厚さ1700Åの記録層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を形成して、更にその上にアクリル系フォトリソ剤にて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

【0041】実施例14～16

19

20

実施例13において、化合物具体例No. 15の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 2、No. 8、No. 18を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例14～16の記録媒体を得た。

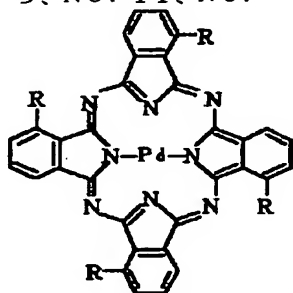
【0042】実施例17～20

実施例13において、化合物具体例No. 15の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 5、No. 11、No. *

*14、No. 17を用い、且つ前記式(V)で示される化合物の代わりに下記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例17～20の記録媒体を得た。

【0043】

【化9】



(VI)

【0044】比較例3及び4

実施例13において、記録層をそれぞれ前記一般式(V)で示される化合物のみ、前記一般式(VI)で示される化合物のみとしたこと以外は、実施例13と同様にして比較例3、4の記録媒体を得た。

【0045】実施例13～20及び比較例3、4の記録媒体に発振波長780nm、ビーム径1.6μmの半導※

※体レーザー光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し(線速1.4m/sec)、同レーザー及び発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザーの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表5に示す。

【0046】

【表5】

	発振波長780nmレーザー		発振波長635nmレーザー	
	反射率(%)	再生波形	反射率(%)	再生波形
実施例13	72	明瞭な再生波形	23	明瞭な再生波形
実施例14	71	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例15	73	明瞭な再生波形	24	明瞭な再生波形
実施例16	72	明瞭な再生波形	23	明瞭な再生波形
実施例17	70	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例18	73	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例19	71	明瞭な再生波形	25	明瞭な再生波形
実施例20	72	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
比較例3	75	明瞭な再生波形	5	再生不能
比較例4	74	明瞭な再生波形	5	再生不能

【0047】

【発明の効果】請求項1の光記録媒体は、前記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種を記録層中に含有してなるものとしたことから、波★50

★長700nm以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、高密度記録が可能な700nm以下の波長域のレーザー光で記録、再生が可能であり、しかも耐光性、保存安定性に優れている。

21

【0048】請求項2の光記録媒体は、前記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種と680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを記録層中に含有してなるものとしたことから、現状システムで記録、再生が可能で、しかも次世代の高密度光ディスクシステムでも、記録された情報を再生することが可能になる。

【0049】請求項3の光記録媒体は、680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素として、シアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも一種を選択したことから、高品位の信号特性が記録可能となる。

【0050】請求項4の光記録媒体は、記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものであるため、770～830nm対応の光記録媒体に比べ1.6～1.8倍の高密度化追記型光記録媒体が得られる。

【0051】請求項5の光記録媒体は、前記反射層がア

22

ルミニウム又は金からなるものとしたことから、生産性の良い高反射率化、CD-Rメディア化が可能となる。

【0052】請求項6の光情報記録媒体は、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなるものとしたことから、生産性の高い保護層化したメディア化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

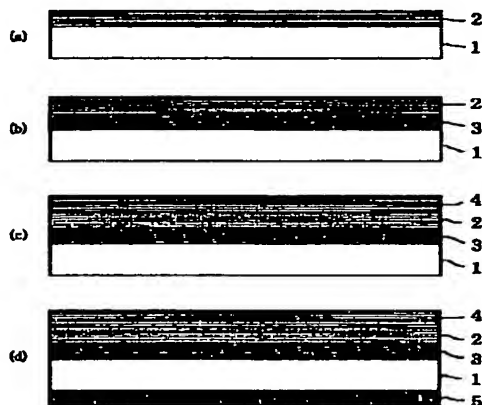
【図1】本発明の記録媒体に適用し得る通常の追記型光記録媒体としての層構成例を示す図である。

【図2】本発明の記録媒体に適用し得るCD-R用としての層構成例を示す図である。

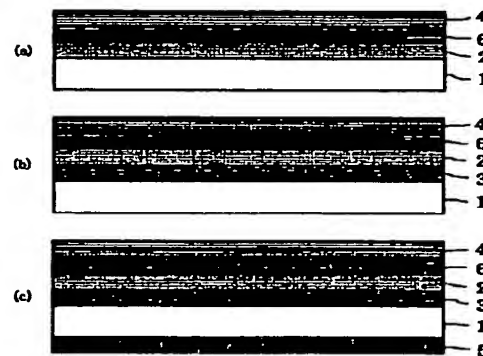
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層（有機色素層）
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 反射層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 45/22		G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 3 8 E
	5 3 8	B 4 1 M 5/26	Y

(72)発明者 鈴木 信夫
神奈川県川崎市幸区堀川町66番2興和川崎
西口ビル11階 保土谷化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H111 FA01 FA12 FA14 FA23 FA30
FB42
5D029 JA04 LA02 MA13